

84-259538/42 E11 SANN 25.02.83
SANYO CHEM IND LTD J5 9157-091-A

E(5-G9C, 5-G9D)
232

25.02.83-JP031501 (06.09.84) C07f-09/09
Phosphoric acid ester prep. - by reacting phosphoric anhydride with
organic hydroxyl cpd. in anhydrous conditions

C84-109793

PRODUCTION CLAIMED

Prepn. of phosphoric acid ester comprises reacting phosphoric anhydride with an organic hydroxyl cpd. under anhydrous conditions at above 115°C. Molar ratio of organic hydroxyl cpd. to phosphoric anhydride is 2.3-4 (pref. 2.7-3.3).

ADVANTAGE

Process gives phosphoric acid ester providing enhanced antistatic property under low humidity (e.g. 35-50 % R.H.) and reduced roller twinings-round under high humidity (70-85 % R.H.) during spinning.

MATERIALS

The organic hydroxyl cpd. is e.g. higher alcohol such as hexyl alcohol, octyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, tridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, oleyl alcohol, isostearyl alcohol, behenyl alcohol,

EXAMPLE
To lauryl alcohol (558 pts. wt., 3 mol) is added with stirring at 40-60°C over 1 hr. phosphoric anhydride (142 pts. wt., 1 mol). The mixture is heated while passing nitrogen gas through it, and is reacted at 120-130°C for 8 hr. to give a reaction product which is a light yellow liquid at 40°C and has acid value 200. (6ppw-154EDDWNO.0/0).

J59157091-A

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-157091
 ⑫ Int. Cl. 9/09 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)9月6日
 C 07 F 9/09 7311-4H 発明の数 1
 番査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 磷酸エステルの製造法

⑤ 特願 昭58-31501
 ⑥ 出願 昭58(1983)2月25日
 ⑦ 発明者 福田洋司

京都市上京区武者小路通新町東
 入武者小路町417
 ⑧ 出願人 三洋化成工業株式会社
 京都市東山区一橋野本町11番地
 の1

明細書

1. 発明の名称

磷酸エステルの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とのモル比を23~4とし、且つ反応系の温度を110℃以上に昇温することを特徴とする磷酸エステルの製造法。

2. 有機ヒドロキシル化合物が高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磷酸エステルの製造法に関するものである。

有機ヒドロキシル化合物と無水磷酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造

することは從来から知られているが、この方法において反応温度はできるだけ低温が好ましいとされている: 例えば「ホスフォラス・アンド・イット・コンパウンズ」巻II(インターナイエンス・パブリッシュヤーズ社1961年発行)1227頁には30~80℃の温度に維持すること、この温度範囲では生成物の組成は反応温度にあまり影響されず、より低い温度がより淡色の生成物を得るために有利であり、100℃に近い温度では著しい分解が起こると記載され、特公昭38-12524号公報には110℃以下に保つ必要があり110℃を越える温度では淡色して暗色の生成物を生成しやすいくこと、また特開昭54-125797号公報には $T \leq 75/(M-13)$ を満足する反応温度で反応させる必要があり(Mはアルコールと無水磷酸とのモル比)上記温度以上では磷酸エステル塩の外観が粘着性を帯び纺績工程におけるローラー巻き付きの発生が増加し所望する性能を発揮できないことが記載されている。

しかるに、本発明者は種々検討を重ねた結果、反応系の温度を従来用いられていた温度よりも高

い温度に昇温することにより、予期に反して、從来品より優れた性能を有する焼成エスチルが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は有機ヒドロキシル化合物と無水焼成塗とを実質的に無水の条件下に反応させて焼成エスチルを製造するに当たり、有機ヒドロキシル化合物と無水焼成塗とのモル比を23~4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする、焼成エスチルの製造法である。

本発明で使用される無水焼成塗は一般式P₂O₅で示される実質的に無水の粒状物または、微細粉状に乾燥されたもので一般に市販されている（例えば日本化学工業製やラサ工業製の）ものを使用することができる。

本発明において有機ヒドロキシル化合物としては高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

高級アルコールとしては炭素数6以上の中級アルコール（炭素数が通常6~36（好ましくは8~22）の直鎖および／または分枝を有する飽和もしくは不飽

和の天然または合成の脂肪族アルコール（例えばヘキシルアルコール、オクタノルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラクリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セデルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2オクタルオクタデカノール、特開昭49-127000、特開昭54-125797号、特開昭50-194号公報記載の合成アルコール、側鎖を有する高級アルコール混合物など）、および炭素数6~8を有する脂族式アルコール（例えばシクロヘキサノール、シクロヘキサノール）が挙げられる。

活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物は、活性水素原子を少なくとも1個有する化合物1モルにアルキレンオキシド少なくとも1モルを付加して得られる副産の化合物である。活性水素原子含有化合物としてはアルコール類（例えば上記高級アルコールおよび炭素数5以下のアルコールたとえばメタノール、エタノール、プロピオノール、ブタノール、アミルアルコ

ル、シクロブタノール等；ポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサンジオール等）、フェノール類（フェノール、クレゾール等；アルキルフェノールたとえば炭素数4~20好ましくは6~18のアルキル基（ブチル-、アミル-、オクチル-、ノニル-、デシル-、ドデシル-、オレイル-、オクタデシル-）などで置換されたフェノール、タレゾール等）、カルボン酸（例えば炭素数6~22の高級脂肪酸たとえばカブリル酸、2-エチルヘキサン酸、ラクリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エルシン酸、ベヘニン酸など）誘アミド、メルカプタン類、アミン類、ヒマツ油およびその誘導体、モノ-、ジ-グリセリドなどが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては炭素数が2~8好ましくは2~4のアルキレンオキシド：エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-, 2,3-, 1,3-または1,4-ブタレンオキサイド；およびこれらの併用系（ランダムおよびブロック）が挙げられる。活性水素原子含有化

合物およびそのアルキレンオキシド付加物の具体的としては特公昭32-6615号、特公昭38-12524号特開昭49-127000号公報記載のものが挙げられる。

有機ヒドロキシル化合物のうちで好ましいものは、高級アルコール；および炭素数6以上の炭化水素基（とくに脂肪族炭化水素基）を有する活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物（とくにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物）である。とくに好ましいのは高級アルコールである。

本発明の焼成法において、有機ヒドロキシル化合物と無水焼成塗とのモル比（P₂O₅:1モルに対する有機ヒドロキシル化合物のモル比をいう）は23以上、4以下であり、好ましくは26~35であり、より好ましくは27~33である。上記モル比が23より低い場合は、本発明と同じ条件（温度）で反応させると、有機ヒドロキシル化合物の分解が著しくなり生成物が粘性を帯び接着工程におけるローラー巻き付きを増大させ調湿性が悪くなる。またモル比が4より大きくなると、未反応の有機ヒド

特開昭59-157091(3)

ロキシル化合物が多く残存し、発煙性が高まり可燃性が弱くなり、好ましくない。

本発明において、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸との反応は実質的に無水の条件下(水の量は反応系中1%以下、 P_2O_5 1モル当り1モル以下)に行なわれる。

有機ヒドロキシル化合物および無水硫酸の投入、混合は通常の方法、条件下で行なうことができる；通常、液状の有機ヒドロキシル化合物中に無水硫酸を徐々に添加して行なわれる。無水硫酸の添加は温度100℃以下で有機ヒドロキシル化合物が液状であれば任意の温度で行なえば良い。この温度が100℃を越えると反応物が褐色し易い。或いは急速な反応を起した段を供なう時の問題がある。

100℃以下の温度で保らながら無水硫酸の全量を添加した後、必要により同温度で更に搅拌を続ける(たとえば30分~5時間)こともできる。

100℃以下の温度で無水硫酸を有機ヒドロキシル化合物中に分散(溶解、反応)させた反応系(硫酸エステル化生成物)は、本発明に従つて、

中和した形(塩)で供給することができる。塩を形成する陽イオンにはアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の金属、アンモニウムおよび有機アミンが含まれ、それらの具体例としては特公昭38-12524号公報記載のものが挙げられる。これらの中でも、好ましいのはアルカリ金属(ナトリウム、カリウム)である。

本発明に従つて、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸とのモル比を2.3~4とし且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することにより得られる硫酸エステルは、従来法による構造エステル(同じモル比で、115℃以上に昇温しないもの)に比して、低温下(たとえば35~50% R.H.)の帯電防止性に優れ低発煙性であり防護工程における高湿度(たとえば70~85% R.H.)のローラー巻き付きが少ない等の効果を有する。従来、より低い湿度が好ましいとされ110℃を越えると分解、變色が起こり、 $75/(M-13)$ を越える温度(Mはアルコールと無水硫酸とのモル比)ではローラー巻き付きが増加するとしていたことから、これより高い温度に昇

115℃以上の温度に昇温される。好ましくは118~200℃とくに好ましくは120~160℃に昇温される。

115℃以上に加熱処理することにより前述するような顕著な効果(低湿度下の帯電防止性、発煙性、高湿度下のローラー巻き付きの改善)が得られ、これより低い温度ではこのような効果は達成できない。115℃以上に加熱処理する時間は、加熱温度により異なるが、一般に30分~15時間好ましくは1~10時間である。115℃以上の温度に昇温するに際しては、不活性ガス(窒素など)等の気流中で(とくに反応系中に不活性ガスを吹き込みながら)加熱を行なうのが好ましい。

本発明の方法を実施するに当り、必要により次亜塩酸、亜塩酸またはそれらの塩もしくはエステル(たとえば特公昭38-12524号公報記載のもの)のような着色防止剤の存在下に反応を行なうこともできる。これらの添加の時期、方法、添加量は上記公報記載のものと同じでよい。

本発明による生成塩は遊離の酸(未中和)の形で、あるいは塩の堿基性化合物で適当なPHに

温する本発明の方法により上述のような得られた効果が得られることは全く予期できない。

本発明による115℃以上に昇温したものと昇温しない従来のものとて上記のような効果の差異が生ずる理由は明らかでないが、GPC(ガスパーキューリングクロマトグラフィー)においてチャートの各ピークの位置が前者では後者よりも分子量の高い側にずれて現われていることから、115℃以上に昇温することによつて生成物(硫酸エステル)中に熱安定性の高い、より高分子量(より高縮合度)の縮合硫酸エステルが生成しておき、それによつて上述のような効果が得られるものと考えられる。

また、有機ヒドロキシル化合物と無水硫酸とのモル比が2.3より小さいものを115℃以上に昇温すると、分解、ヒドロキシル化合物の脱水結合等の好ましからざる副反応が起り、本発明の上記のような効果は得られず、ローラー巻き付きが多くの帯電防止性の悪いものとなる。

本発明により得られる硫酸エステル(塩)は、上

特開昭59-157091(4)

剤など各種界面活性剤を挙げることができる。これらの配合割合は処理目的、要求される性能処理方法等に応じて種々異なることができる。配合量の一例を示すと次の通りである。

本発明による解吸エステル(塩)	: 20~100%(好ましくは 40~80%)
平滑剤成分	: 0~50%(好ましくは 10~40%)
他の界面活性剤	: 0~80%(好ましくは 10~50%)

本発明による解吸エステル(塩)および必要により平滑剤成分、他の界面活性剤を含有する油剤の塗装への適用は通常の方法で行なうことができる。例えば水で乳化したエマルジョンの形(油剤の濃度は通常 0.1~10 部分%)で、または非溶水(臘油、または有機溶剤浴液)の形で、ローラー給油法、旋流給油法、またはスプレー給油法など公知の給油方法により、合成樹脂被覆工程の任意の位置で給油することができる。また、浸漬給油法によつて處理剤を付与した後、乾燥炉を乾燥熱処理し

述のような効果を有することから、各種樹脂(とくにポリアミド、ポリエスチル、アクリル、ポリプロピレン、ポリビニル系等などの合成樹脂)の染油処理剤、とくに紡糸延伸工程用油剤、紡績油剤として有用であり、また帯電防止剤(合成樹脂用)、潤滑剤(金属潤滑剤など)、乳化剤(農業化粧品、乳化液用など)、洗浄剤(各種洗剤、ドライクリーニング用など)としても有用である。

本発明により得られた解吸エステル(塩)は、処理剤として用いる場合、必要により種々の平滑剤や各種界面活性剤と併用することができる。このような物質としては、植物油、動植物油、脂肪酸エステル、ワクタス、シリコン、高級アルコールなどの平滑剤;高級アルコール、脂肪酸、アルキルアミンのアルキレンオキサイド付加物などの非イオン界面活性剤;アルキルサルファート、アルキルエーテルサルファート、スルホキート、他のホスファート、脂肪酸石鹼などのアニオン界面活性剤;第四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤;アルキルベタインなどの両性界面活性剤。

その後再度スプレー法により再給油することもできる。適用の時期としては紡糸工程あるいは延伸直前の工程、延伸工程など種々の段階で適用でき;また塗装の形態としてはフィラメント糸(ヤルチフィラメント糸)、ステール、未延伸糸、延伸糸など種々のものが挙げられる。油剤の付着量は処理目的等に応じて適宜にわたり異なることができるが、一般に量は、織物に対し、固形分として油當 0.5~3%好ましくは 0.8~0.3部%である。

本発明による解吸エステル(塩)を含有する油剤は、低湿度における帯電防止性能それ且つ高湿度におけるローラー捲付きの少ない油剤である。

以下に、本発明を実施例でもつて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。〔以下において、部は質量部、%は質量%を示す(とくに記載されない限り)。〕

実施例 1

ワクリルアルコール 558 部(3 モル)を 40~60℃の臘油で攪拌下に熱水解液 142 部(1 モル)を約 1 時間に亘り徐々に添加した。その後窒素ガス

を通じながら昇温し 120~130℃で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃で微黄色透明液状で酸価 220、結合酸価 21 であつた。

比較例 1

上記と同じ試料と反応モル比で反応温度を 50~60℃で 8 時間反応させた。生成物は、温度 40℃でややカスミのある微黄色液状で酸価 2066、結合酸価 203 であつた。

実施例 1 および比較例 1 で得られた解吸エステルを苛性ソーダ水溶液で中和し pH を 7(1% 水溶液で測定)に調整した。

これらの解吸エステル塩について下記試験法に従つて、絶縁性、電気抵抗、帯電性能及びローラー捲付きの性能試験を行なつた。その結果を表-1 に示す。

表 - 1

	実施例 1	比較例 1
発 電 性	860	6440
電 気 抵 抗 (Ω)	2.5×10^7	3×10^8
発生電圧 カード試験	0	-20 ~ -70
(V)	線条試験	-50 ~ -150
ローラー巻付き(回)	8	17

試験法

(1) 発電性

試料の10%水溶液を直径45mmの円形金網板上に均一に薄膜状に塗り、これを所定の温度200°Cで加熱した時に発生する電荷をデジタル発電計(柴田化学器試験)にて測定する。値は加熱開始後3~6分の間の値を示し、小さい程度が少ない。

(2) 電気抵抗

ポリエステルカーブル(15d, 3.8mm)に對して試料を浸漬給油法によつて、0.1%給油した。この試験を20°Cで40%R.H.の条件で一夜調湿して平均水分量にした後、試験10gの表面

特開昭59-157091(5)
耐電気抵抗を超電導計SM-5型(東亜電波製)で測定する。

(4) 発生電圧

(5) カード試験

上記(2)項で処理、調湿した試験300gを小壁フロットカード(筋出速度15mm/分)で筋出ししエアフロの発生電圧を測電式電位差測定器で測定する。温度20°C, 40% R.H.

(6) 線条試験

上記カード上りのスライバー280gをシャーレ式小壁線条試験で2回繰返し線条した時のエアフロの発生電圧を測電式電位差測定器で測定する。温度20°C, 40% R.H.

(6) ローラー巻付き

2回繰り返したスライバーを27°Cで80%R.H.の条件下に一夜調湿して平均水分量にした後、シャーレ式小型線条試験(ゴム側クリヤフをはずした状態)で線条しゴムローラーへの巻付き回数を測定する。スライバーは100grain/6ydを2000回使用する。温度27

°C, 80% R.H.

実施例

カーリルアルコール5022部(27モル)と無水硫酸142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40°Cで淡黄色透明液状で酸価234、結合粘度233であった。

比較例2

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度50~60°Cで8時間反応させた。生成物は温度40°Cでややカスミのある淡黄色液状で酸価225、結合粘度220であった。

実施例2および比較例2で得られた縮合エステルを、実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-2に示す。

表 - 2

	実施例 2	比較例 2
発 電 性	350	2420
電 気 抵 抗 (Ω)	6×10^7	5×10^8
発生電圧 カード試験	0	-30 ~ -80
(V)	線条試験	-100 ~ -300
ローラー巻付き(回)	6	11

実施例3

カーリルアルコール612888(33モル)と無水硫酸142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40°Cで淡黄色透明液状で酸価212、結合粘度195であった。

比較例3

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を50~60°Cで8時間反応させた。生成物は温度40°Cで淡黄色透明で酸価210、結合粘度182であった。

実施例3および比較例3で得られた縮合エステルを実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-3に示す。

表-4

実施例4		比較例4	
充 满 性	1200	7800	
電気抵抗 (Ω)	5.6×10^7	2.2×10^7	
発生電圧 カード試験 (V)	0	-10~-80	
継続試験 (V)	0	-70~-160	
ローラー巻付 (回)	10	21	

実施例5

ミリスチルアルコール 639 部 (3モル) と無水
硫酸 142 部 (1モル) を用いて実施例1と同法
により反応させた。生成物は、温度 50°C で淡黄色
透明液状で吸収 200、結合率 185 であつた。

実施例4

上記と同じ原料と反応モル比で、反応温度を 60
~70°C で 8 時間反応させた。生成物は温度 50°C で
黄くわずかにカスミのある淡黄色液状で吸収 188、
結合率 180 であつた。

実施例4 および比較例4 で得られた構造エステ
ルを実施例1 と同様に中和し性能評価した。その
結果を表-4 に示す。

結果を表-6 に示す。

表-5

実施例5		比較例5	
充 满 性	8600	13400	
電気抵抗 (Ω)	2×10^7	2×10^7	
発生電圧 カード試験 (V)	0 ~ -20	-100 ~ -200	
継続試験 (V)	0 ~ -50	-450 ~ -850	
ローラー巻付 (回)	3	5	

実施例6

ドバノール 23 (炭素数 12, 13 の合成アルコール)
627 部 (3モル) と無水硫酸 142 部 (1モル) と
を用いて実施例1と同法により反応させた。生成
物は、温度 40°C で淡黄色透明液状で吸収 229、
結合率 221 であつた。

比較例6

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 30~
60°C で 8 時間反応させた。生成物は温度 40°C でや
やカスミのある淡黄色液状で吸収 2124、結合率
210 であつた。

実施例6 および比較例6 で得られた構造エステ

ルを実施例1 と同様に中和し性能評価した。その結果を
表-6 に示す。

表-6

実施例6		比較例6	
充 满 性	4250	11500	
電気抵抗 (Ω)	1.4×10^7	2.5×10^7	
発生電圧 カード試験 (V)	0	0 ~ -10	
継続試験 (V)	0	0 ~ -50	
ローラー巻付 (回)	15	28	

以上の結果に示した如く本発明の製造法は、従来
法に比べて優れていることは明らかである。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



平成 1. 3.13 発行

手 書 特 正 2

昭和63年11月17日

特許庁長官 古 田 文 駿

1. 事件の表示

昭和58年特許第031501号



2. 発明の名称

焼成エスカルの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都府東山区一橋野本町11番地の1

名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 田中 武彦



4. 補正命令の日付

白発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

7. 補正の内容

別紙の通り。



(1)明細書第4頁第12行の「シクロヘプタノール」
を「シクロヘプタノール」に訂正する。

(2)明細書第10頁第5行～6行の「(ガスバーミエー
ションクロマトグラフィー)」を「(ゲルバーミ
エーションクロマトグラフィー)」に訂正する。

1
(75)